

LES JOURNEES D'INFORMATION DU CEDRE

23 Octobre 2001

LES POLLUTIONS ACCIDENTELLES DES EAUX AU-DELA DU PETROLE BRUT

MAITRISER LE RISQUE ET GERER LA REPONSE

**Pollutions chimiques accidentelles.
L'apport des scientifiques de l'environnement :
quelles recherches, pour apporter quelles solutions ?**

**Michel MARCHAND
IFREMER, Centre de Nantes**

1- Introduction.

Nous limiterons l'exposé aux seules pollutions marines provoquées par le déversement accidentel de produits chimiques autres que les hydrocarbures qu'ils proviennent de pétroles bruts ou de produits raffinés. Pour fixer un ordre de grandeur sur l'importance du transport maritime, les données recueillies par les trois CROSS implantés le long des côtes de La Manche et de la Mer du Nord, font état d'une circulation annuelle de l'ordre de 240 Mt d'hydrocarbures et d'environ 40 Mt de produits chimiques.

En dehors des navires transportant des gaz liquéfiés, la capacité des navires-citernes pour produits chimiques varie entre 400 m³ et 40 000 m³ (capacité des citernes entre 70 m³ et 2 000 m³ environ). Les substances liquides nocives transportées en vrac sont classées, selon la Convention MARPOL 73/78 (Annexe II) en quatre catégories (A,B,C,D) en fonction des dangers décroissants qu'elles présentent pour le milieu marin. Environ 600 substances peuvent être transportées en vrac par voie maritime. Les principaux produits chimiques transportés en vrac, peuvent être groupés en plusieurs catégories :

- produits chimiques de base : acide sulfurique, acide phosphorique, acide nitrique, acide chlorhydrique, soude, ammoniac,...
- alcools et mélasses,
- huiles végétales (soja, palme, tournesol,...) et animales (saindoux, huiles de poisson),
- produits issus de la pétrochimie et du goudron de houille : benzène, xylène, naphthalène, phénol, styrène,...

L'ordre de grandeur que l'on peut retenir sur le nombre de produits chimiques transportés en colis est d'environ 2 000. Les substances dangereuses transportées par mer en colis sont classées en 9 classes de produits, selon la réglementation internationale du transport maritime des matières dangereuses (code IMDG, *International Maritime Dangerous Goods*) qui est intégrée dans la Convention MARPOL 73/78 (Annexe III).

- 1- explosifs,
- 2- gaz dangereux,
- 3- liquides inflammables,
- 4- solides inflammables,
- 5- matières comburantes : substances oxydantes et peroxydes organiques,
- 6- matières toxiques infectieuses,
- 7- matières radioactives,
- 8- matières corrosives,
- 9- matières et objets dangereux divers

De cette présentation introductive, nous voyons bien que l'évaluation du risque chimique pour l'homme et l'environnement marin, en cas de déversement accidentel de substances autres que les hydrocarbures, est complexe du fait de la très grande diversité des produits transportés et des situations possibles.

2- Quelques données statistiques sur les accidents/incidents maritimes.

Les déversements en mer sont liés aux aléas du trafic maritime, aux pollutions de nature accidentelle en milieu portuaire, ainsi qu'aux opérations illicites de rejets à partir des navires. Le terme « déversement » doit être pris au sens large, car il concerne tout autant des déversements d'hydrocarbures ou de produits chimiques transportés en vrac que de pertes de fûts et de conteneurs pouvant contenir des substances chimiques dangereuses.

Les premières données exploitables le long des côtes françaises sont celles du *Cedre* qui est régulièrement mis en alerte. Le nombre d'appels chaque année se situe sensiblement entre 100 et 120. De cette activité d'assistance, mise en place depuis 1979, il est possible d'avoir une vue globale sur les cas les plus significatifs d'accidents/incidents en mer ayant entraîné des pollutions réelles ou des menaces de pollution. Sur la quarantaine de cas enregistrés sur un peu plus de deux décennies, le nombre de situations d'urgence ayant trait à des produits chimiques transportés en vrac ou en colis est équivalent à celui des hydrocarbures (*tableau 1*).

**Tableau 1- Bilan sur les accidents et incidents en mer le long des côtes françaises, les plus significatifs ayant entraîné des pollutions ou menaces de pollutions (période 1979-2001).
Nombre total de cas : 39 (source : *Cedre et 1/*)**

Répartition géographique	
Manche/Merdu Nord	24
Atlantique	7
Méditerranée	4
DOM/TOM	4
Pollutions ou menaces de pollutions	
Hydrocarbures ⁽¹⁾	18
Perte de conteneurs avec substances dangereuses ⁽²⁾	11
Déversement de produits chimiques ⁽³⁾	8
Cas atypiques ⁽⁴⁾	2

- (1) cas les plus importants : *Amoco Cadiz* (1978) : 223 000t
Gino (1979) : 41 000 t
Tanio (1980) : 6 000 t
Erika (1999) : 20 000 t
- (2) cas les plus importants : *Brea* (1988) : 700 fûts (produits divers)
Perintis (1989) : 14 conteneurs (pesticides dont 5 t de lindane)
Sherbro (1993) : 88 conteneurs (pesticides)
- (3) cas les plus récents : *Allegra* (1997) : 700 t d'huile de palme
Ievoli Sun (2000) : 4 000 t de styrène
Balu (2001) : 8 000 t d'acide sulfurique
- (4) cas concernés : Atlantique (1993) : échouement de 23 000 détonateurs
Fenes (1996) : 2 600 t de blé

Une étude réalisée par la Commission européenne /2/, portant sur 1776 descriptions d'accidents de transport maritime mettant en jeu des matières dangereuses prises au sens large apporte des données statistiques sur les quantités déversées. En moyenne, les déversements de pétroles bruts sont approximativement 5 fois plus importants que les déversements de produits pétroliers, eux-mêmes 5 fois plus importants que les déversements de produits chimiques.

Une étude statistique réalisée par la garde côtière américaine (USCG) /3/ a recensé aux Etats-Unis, sur 5 ans (1992-1996), 423 déversements de substances dangereuses à partir de navires

ou d'installations à quai. La totalité de ces déversements représente une quantité de 7 500 tonnes, dont la moitié à elle seule, correspond à de l'acide sulfurique. Les 9 produits les plus fréquemment déversés (*tableau 2*) représentent des produits qui se dissolvent dans l'eau (acide sulfurique, acide phosphorique, soude caustique), des produits qui s'évaporent et/ou se dissolvent dans l'eau (acrylonitrile, acétate de vinyle) et des produits de base de la pétrochimie qui flottent et/ou s'évaporent (benzène, toluène, xylène, styrène).

Tableau 2 : Déversements accidentels de substances dangereuses recensés par la Garde côtière des Etats-Unis (1992-1996). Total : 423 déversements. Principaux produits déversés /3/.

Principaux produits déversés	Nombre de déversements	Classification (*)
Acide sulfurique	86	D
Toluène	42	FE
Soude caustique	35	D
Benzène	23	E
Styrène	20	FE
Acrylonitrile	18	DE
Xylène	18	FE
Acétate de vinyle	17	FD
Acide phosphorique	12	D

(*) Système de classification européen du comportement à court terme des produits déversés /7/

D : produit qui se dissout
 DE : produit qui se dissout et s'évapore
 E : produit qui s'évapore
 FE : produit qui flotte et s'évapore
 FD : produit qui flotte et se dissout

Une quatrième étude /4/ a répertorié dans la zone de l'Accord de Bonn les accidents mettant en jeu des produits chimiques. L'analyse a été étendue à d'autres accidents renseignés survenus dans les eaux européennes et dans le reste du monde. Au total, 23 accidents/incidents ont été recensés, dont 19 dans les pays de l'Union européenne. Un classement a été adopté selon le mode de transport maritime (colis ou en vrac) et pour les produits transportés en vrac selon le type de comportement principal attendu après déversement en mer (produits qui se dissolvent, flottent, coulent ou s'évaporent) (*tableau 3*)

Tableau 3 – Etude de cas d'accidents/incidents en mer mettant en jeu des produits chimiques (/4/).

Produits transportés	Nombre d'accidents / incidents	Produits mis en jeu
Produits transportés en colis	10	Chlore, sodium, aniline, crésol, diphényle di-isocyanate, lindane, épichlorhydrine, white spirit, pesticides, solides inflammables, matières dangereuses diverses
Produits transportés en vrac qui se dissolvent	4	Acide sulfurique, acrylonitrile
Produits transportés en vrac qui flottent	5	Huile de noix de coco, huile de palme, huile de tournesol, xylène, styrène
Produits transportés en vrac qui coulent	2	Dichloroéthane, sulfure de plomb, blé
Produits transportés en vrac gazeux ou qui s'évaporent	2	Propane/butane/naphta, acétate de vinyle

Ces données statistiques confirment bien la diversité des cas qui peuvent survenir lors d'accidents ou d'incidents en mer mettant en jeu le transport de substances chimiques. Les réponses opérationnelles apportées aux cas rapportés sont bien évidemment diverses selon les circonstances des incidents/accidents, des produits chimiques incriminés et des risques encourus. En termes de sécurité humaine, les chimiquiers peuvent représenter des dangers très importants. Au niveau de la pollution du milieu marin, le naufrage de *l'Ievoli Sun* a montré les limites des connaissances en matière de comportement des produits chimiques déversés dans l'eau de mer ou retenus dans les citernes d'un navire coulé et de leur impact potentiel sur la flore et la faune marines /5/.

Pour ce qui concerne l'impact sur l'environnement, le suivi de la qualité du milieu et l'étude d'éventuels effets sur la faune et la flore marines tombent sous le sens dans le cas de déversements avérés de substances toxiques. Ce fut le cas avec l'accident du *Cason*, porte-conteneurs qui prit feu devant les côtes espagnoles en 1987. Le navire qui transportait 1 000 t de substances dangereuses, fut jeté contre les rochers non loin de la côte. Les principales menaces de pollution concernaient les chargements d'aniline, d'orthocrésol et de diphényl méthane diisocyanate (MDI), ce qui conduisit à interdire la pêche sur la zone du naufrage. A bord se trouvait 1 400 fûts de sodium métal qui réagit violemment avec l'eau de mer. Le second cas qui peut illustrer une telle situation fut le naufrage du *Périntis* en 1989 et de la perte d'un conteneur de plus de 5 t de lindane durant son remorquage devant les côtes du Cotentin. La surveillance de la contamination du milieu marin dans la zone présumée de perte du conteneur amena à une coopération au niveau national entre les différents acteurs opérationnels (Marine nationale, *Cedre*, Ifremer).

Il peut s'avérer également nécessaire de réaliser un suivi de la qualité du milieu (notamment intertidal) avec des substances considérées comme non polluantes, comme les huiles végétales (références à l'accident du *Kimya* en 1991 en Grande Bretagne avec le déversement de 1 500 t d'huile de tournesol et à celui de *l'Allegra* en 1997 au large du Cotentin avec le déversement de 700 t d'huile de palme).

Des effets indirects sur l'environnement sont également envisageables. La remobilisation dans l'eau de mer de métaux toxiques adsorbés sur les sédiments fut observée par l'abaissement du pH de l'eau de mer consécutif au déversement d'acide sulfurique suite à un incident sur le chimiquier *Bahamas* en 1998 au Brésil. Le naufrage du *Fenes* en 1996 dans les Bouches de Bonifacio en Corse entraîna le déversement en mer de 2600 t de blé et une forte production d'hydrogène sulfuré (gaz toxique pour l'homme et l'environnement), conséquence de la fermentation du blé par la microflore sulfato-réductrice /6/.

3- Classification des substances chimiques en fonction de leur comportement.

La connaissance du comportement d'une substance chimique déversée accidentellement en mer est essentielle pour proposer une réponse opérationnelle de lutte et appréhender la nature d'un éventuel impact environnemental. Il s'agit de savoir si ce sont des produits solides, liquides ou gazeux et comment ils se comportent à court terme au contact de l'eau. En classant les substances chimiques en quatre catégories de base, on dispose d'une première information extrêmement utile. Les substances peuvent s'évaporer, flotter, se dissoudre ou couler. Certaines substances peuvent avoir un comportement multiple ; de nombreux produits flottants peuvent s'évaporer de manière significative, formant ainsi une nappe et un nuage gazeux qu'il convient de considérer.

Les **produits coulants**, solides ou liquides (ex. dichlorométhane) ont une densité supérieure à celle de l'eau de mer. Ils coulent au fond de la mer, se déplacent en fonction de l'inclinaison des fonds et s'accumulent dans les trous et tranchées. Si la densité du produit est légèrement supérieure à celle de l'eau de mer, les courants de marée et de fond ont une incidence sur le

déplacement du produit. Dans tous les cas, la topographie des fonds détermine la position ultime du produit déversé. De nombreux produits coulants ne sont pas totalement insolubles, certains se dissolvent graduellement dans la masse d'eau.

Les **produits qui se dissolvent** (ex. acides, bases) deviennent partie intégrante de la masse d'eau, ils se déplacent selon les courants. La dilution dépend de la capacité de mélange des masses d'eau.

Les **produits flottants** (ex. huiles végétales) flottent à la surface de l'eau à la manière d'un pétrole brut. Avec le temps, les substances liquides vont tendre à s'étaler pour former une couche très fine à la surface de l'eau. Comme pour les pétroles, l'étalement et le déplacement des produits flottants liquides sont fonction conjointement des vents et des courants de marée. Les produits flottants solides ont un comportement beaucoup plus marqué par leur fragmentation et leur dispersion en surface.

Les **produits qui s'évaporent** (ex. éther de pétrole) deviennent partie intégrante de l'atmosphère généralement en quelques heures, voire minutes. Les nuages gazeux se déplacent et se dispersent dans l'atmosphère en fonction des vents. De la même manière que pour les produits qui se dissolvent dans l'eau, il y a un gradient de concentration dans l'air pour les produits qui s'évaporent.

Les critères de classification du comportement à court terme des substances chimiques déversées accidentellement ont été élaborés dans le cadre des travaux de l'Accord de Bonn et figurent dans le chapitre 25 du Manuel de lutte /7/. Sur la base de leur état physique (gaz, liquides, solides) et de leurs caractéristiques physico-chimiques (densité, pression de vapeur et solubilité), les substances chimiques sont classées en 12 groupes (*tableau 4*)

Tableau 4 – Système de classification européen du comportement des substances chimiques déversées accidentellement en mer.

	Désignation	Comportement de la substances	Exemple
Produits gazeux	G	Gaz	Propane, chlorure de vinyle, chlore
	GD	Gaz qui se dissout	Ammoniac
Produits qui s'évaporent	E	Produit qui s'évapore	Benzène, hexane
	ED	Produit qui s'évapore et se dissout	Acétate de vinyle, acrylate d'éthyle
Produits flottants	F	Produit flottant	Décanol, huiles végétales
	FE	Produit flottant qui s'évapore	Toluène, xylène
	FED	Produit flottant qui s'évapore et se dissout	Acrylate de butyle
	FD	Produit flottant qui se dissout	Aniline, cyclohexanol
Produits qui se dissolvent	D	Produit qui se dissout	Acide sulfurique
	DE	Produit qui se dissout et s'évapore	Acétone, acrylonitrile
Produits coulants	S	Produit coulant	Chlorobenzène, créosote
	SD	Produit coulant qui se dissout	Dichlorométhane, disulfure de carbone

4- Les profils de dangers des substances chimiques

La prévention de la pollution par les navires fait l'objet de la Convention MARPOL 73/78. Les substances liquides nocives, transportées en vrac, sont classées en 4 catégories (A, B, C, D), selon une hiérarchie allant des produits les plus dangereux (MARPOL A, ex. pentachlorophénol) aux produits les moins dangereux (MARPOL D, ex. huiles végétales) ; les autres substances liquides sont hors classement (ex. jus de pomme). Ainsi le styrène de l'*Ievoli*

Sun est classé dans la catégorie B, tandis que les deux autres produits transportés, l'alcool isopropylique (IPA) et la méthyl éthyl cétone (MEC), utilisés dans la synthèse des solvants, ne sont pas considérés, au titre de la classification MARPOL, comme substances liquides nocives.

Le système de classement MARPOL est basé sur la caractérisation des profils de dangers des substances chimiques vis-à-vis de l'homme et de l'environnement marin, dont la méthodologie et l'évaluation sont réalisées par un groupe de travail du GESAMP (Groupe d'experts des Nations-Unies sur les aspects scientifiques de la pollution marine). Ce groupe de travail, intitulé « *Evaluation of the hazards of harmful substances* » (EHS), travaille de manière permanente et indépendante depuis 1974 pour le compte de l'Organisation maritime internationale (OMI). L'établissement d'un profil de danger d'une substance chimique sert à divers aspects réglementaires (construction des navires) et opérationnels (rejets opérationnels, déversements accidentels) /8/. En 1997, plus de 2200 produits chimiques, transportés en vrac ou en colis, ont été ainsi évalués selon une méthodologie /9/ /10/ prenant en compte différents aspects :

- dommages aux ressources vivantes (bioaccumulation, modification des propriétés organoleptiques, toxicité pour les espèces aquatiques)
- dangers pour la santé humaine (ingestion, inhalation, contact cutané et oculaire)
- réduction des activités récréatives
- interférences avec d'autres usages de la mer

Le travail qui a été accompli montre que de nombreuses substances, notamment celles qui sont très peu solubles, restent encore difficiles à tester et à évaluer. Par ailleurs, l'évaluation est particulièrement difficile pour les mélanges, d'autant que les producteurs fournissent très peu d'informations, ne serait-ce que sur des données aussi basiques que certaines caractéristiques physico-chimiques comme la densité, solubilité, pression de vapeur.

Depuis 1993, plusieurs demandes ont été adressées au Comité de la protection du milieu marin (CEPMM) [*Marine Environment Protection Committee – MEPC*] de l'OMI pour souhaiter une modification de la procédure d'évaluation des profils de dangers des substances, afin d'intégrer les connaissances scientifiques récentes. Le groupe de travail EHS du GESAMP a défini une nouvelle procédure d'évaluation qui trouve cette année son accomplissement final et qui doit faire l'objet très prochainement d'une publication éditée par l'OMI /10/. Trois aspects nouveaux ont été pris en compte pour définir les effets potentiels sur l'environnement marin : (i) la persistance de la substance, (ii) les données sur la toxicité chronique en complément aux données déjà prises en compte sur la toxicité aiguë, (iii) les effets physiques d'une substance, suite à un déversement accidentel, sur la faune sauvage (oiseaux et mammifères marins) par les produits flottants et sur les habitats benthiques par les produits coulants. La définition de cette nouvelle procédure d'évaluation a été menée en intégrant les travaux de l'OCDE chargé, suite aux décisions de la Conférence de Rio en 1992 (Agenda 21, chapitre 19), d'établir un programme d'harmonisation sur la classification des substances chimiques /12/, permettant d'établir une base cohérente et commune à l'échelle mondiale de la classification des dangers des substances chimiques.

Le *tableau 5* présente les critères adoptés par le GESAMP pour la définition du profil de danger d'une substance chimique. La mise en œuvre de la nouvelle procédure d'évaluation est en cours depuis deux ans et s'applique en priorité sur les quelques 600 produits pouvant être transportés en vrac.

On peut noter que dans l'approche proposée, le GESAMP n'a pas souhaité s'engager dans une démarche d'analyse du risque des substances chimiques, considérant qu'une telle démarche, nécessairement complexe et longue, aurait nécessité une quantité considérable de données supplémentaires qui, au bout du compte, n'aurait apporté qu'un bénéfice supplémentaire

mineur par rapport à l'évaluation retenue et adoptée du seul profil de dangers des produits chimiques. On retrouve dans cette procédure les critères communs utilisés dans la Convention OSPAR ou dans la nouvelle Directive cadre sur l'eau pour sélectionner les substances les plus dangereuses pour l'environnement, substances dites prioritaires : critères de persistance (P), de bioaccumulation (B) et de toxicité (T), substances appelées PBT.

Tableau 5 – Critères adoptés par le GESAMP pour la définition du profil de danger d'une substance chimique

Ancienne procédure		Procédure révisée actuelle	
A	Bioaccumulation et altération du goût - bioaccumulation - altération du goût	A1 A2	Bioaccumulation et biodégradation - log K _{ow} et/ou BCF - biodégradabilité
B	Toxicité aquatique - toxicité aiguë - effets toxiques indirects (DBO)	B1 B2	Toxicité aquatique -toxicité aquatique aiguë -toxicité aquatique chronique
C	Santé humaine - ingestion	C1 C2 C3	Toxicité aiguë sur les mammifères -perorale (ingestion) - percutanée (contact cutané) - inhalation
D	Santé humaine - contact cutané et oculaire - inhalation	D1 D2 D3	Effets à long terme et irritation/corrosion - effets sur la peau - effets sur les yeux - effets à long terme sur la santé
E	Réduction des usages	E1 E2 E3	Interférences avec les autres usages de la mer - altération des produits de la mer (« tainting ») - effets physiques sur la faune sauvage et les habitats benthiques - interférences sur les activités récréatives
	Remarques - autres considérations - propriétés cancérigènes	F	Remarques - gaz - réactivité avec l'eau de mer - aspects spécifiques concernant la santé humaine et/ou l'environnement

Pour information, nous présenterons les principaux éléments de classification (selon une échelle de cotation croissante, allant généralement de 0 à 5), adoptés par le GESAMP, touchant aux effets potentiels sur l'environnement marin :

- bioaccumulation
- biodégradation
- toxicité aiguë
- toxicité chronique
- altération des produits de la mer (« tainting »)
- effets physiques des substances

Bioaccumulation. La tendance est exprimée, soit par la mesure directe du facteur de bioconcentration chez des poissons ou coquillages (BCF), soit par la mesure du coefficient de partage octanol/eau (logK_{ow}), indice du caractère liposoluble de la substance. Il convient de

remarquer qu'il n'existe pas de méthodes standardisées pour l'estimation des facteurs de bioaccumulation des métaux non solubles ou formant des complexes.

Critères GESAMP adoptés vis-à-vis de la bioaccumulation (colonne A1).

Cotation	Description	Critère pour $\log K_{ow}$	Critère pour BCF
0	Pas de bioconcentration	<1 ou >7 ou pds mol.>700	Non mesurable
1	Très faible capacité de bioconcentration	1 à <2	1 à <10
2	Faible capacité de bioconcentration	2 à <3	10 à <100
3	Capacité modérée de bioconcentration	3 à <4	100 à <500
4	Forte capacité de bioconcentration	4 à <5	500 à <4000
5	Très forte capacité de bioconcentration	>5	>4000

Biodégradabilité. La connaissance de la cinétique de dégradation d'une substance chimique dans l'environnement aquatique est primordiale pour appréhender les effets à long terme de cette substance. Il est généralement admis que la biodégradation est la voie la plus significative de dégradation des substances chimiques dans l'environnement. La dégradation physique, par hydrolyse ou photolyse, ne peut toutefois être exclue, bien que dans la plupart des cas, elle ne représente qu'une voie de dégradation partielle. Mis à part les pesticides agricoles, il existe peu de données sur les cinétiques de dégradation des substances chimiques dans l'environnement. Les données dans l'environnement marin sont encore plus rares. Les tests utilisés sélectionnent les substances qui se dégradent facilement et présentent le moins de danger pour l'environnement. Il est souhaitable que des données plus pertinentes puissent être disponibles afin d'améliorer le système binaire proposé.

Critères GESAMP adoptés vis-à-vis de la biodégradation (colonne A2)

Cotation	Description
R	Biodégradation rapide
NR	Absence de biodégradation rapide

Toxicité aquatique aiguë. Afin d'établir une échelle de danger vis-à-vis des ressources vivantes, la solution la plus pragmatique qui a été adoptée est l'utilisation des données de toxicité aiguë sur les espèces marines se situant dans les niveaux moyens et supérieurs de la chaîne alimentaire (ex. poissons et crustacés). En complément, les données sur les algues unicellulaires permettent de représenter la composante primaire de la chaîne alimentaire. Il faut reconnaître que les données obtenues par les tests standardisés ne représentent pas ce qui arrive réellement dans l'environnement en cas de déversement accidentel, notamment pour les substances volatiles ou de faible solubilité. Cependant, afin d'établir une échelle des dangers sur une même base ou grille de lecture, il a été admis d'utiliser les données standardisées qui s'expriment en effets létaux (LC50), effets toxiques (EC50) ou effets d'inhibition (IC50). Les données utilisées proviennent de trois tests normalisés : (i) tests létaux sur les poissons (LC50_{96h}), (ii) tests létaux ou d'effets toxiques sur les crustacés (LC50/EC50_{48-96 h}), (iii) tests d'inhibition de la croissance d'algues unicellulaires (EC50_{72h})

Critères GESAMP adoptés vis-à-vis de la toxicité aiguë (colonne B1)

Cotation	Description	LC50 (mg/l)
0	Non toxique	> 1000
1	Pratiquement non toxique	100 – 1000
2	Légèrement toxique	10 – 100
3	Modérément toxique	1 – 10
4	Hautement toxique	0,1 – 1
5	Très fortement toxique	0,01 – 0,1
6	Extrêmement toxique	<0,01

Toxicité aquatique chronique. La toxicité chronique concerne les effets potentiels à long terme des substances déversées dans l'environnement marin, notamment dans les zones sensibles. Ce type d'effets concerne plus particulièrement les substances bioaccumulables et/ou persistantes (faible biodégradabilité). Il n'est pas possible d'établir un lien, par l'établissement d'un facteur d'extrapolation, entre les données de toxicité aiguë et celles concernant les données de toxicité chronique. Le système de notation adopté pour définir une échelle de danger concernant les effets toxiques à long terme est basé en premier lieu sur l'exploitation des données relatives aux concentrations sans effet observé - NOEC (« *No observed effect concentration* ») – par rapport à des effets liés à la survie, la reproduction ou la croissance des espèces considérées.

Critères GESAMP adoptés vis-à-vis de la toxicité chronique (colonne B2)

Cotation	Description	NOEC (mg/l)
0	Faible	>1
1	Modérée	0.1 – 1
2	Forte	0,01 – 0,1
3	Très forte	0,001 – 0,01
4	Extrêmement forte	< 0,001

Altération des produits de la mer (« tainting »). L'altération du goût et de l'odeur (« *tainting* ») des produits de la mer suite à une contamination par une substance chimique n'est plus utilisée comme critère de danger dans le système d'harmonisation global et il est inévitable que cet effet ne soit plus pris en compte en tant que critère obligatoire pour la classification des substances chimiques. A la fin des années 80, le GESAMP /10/ et ECETOC /13/ ont développé séparément des guides méthodologiques pour évaluer les altérations des saveurs. Selon la réflexion du GESAMP, d'une part la méthode de l'ECETOC est imprécise en dépit de sa standardisation, d'autre part les données publiées dans la littérature scientifique sur ce sujet sont rares. Un des derniers bilans des connaissances sur ce sujet /14/ semble conclure qu'au niveau de la réglementation maritime, le risque de modifications des saveurs des produits de la mer a été surestimé. Les tests organoleptiques ne peuvent être conduits que par une expérimentation humaine d'experts ou de sujets (qualifiés ou non), ce qui pose problème pour des raisons évidentes lorsque les effets de toxicité à long terme d'une substance ne sont pas bien connus. Des valeurs limites de concentrations résiduelle pour de nombreuses substances chimiques sont définies par la FAO et sont adoptées comme des standards de qualité dans les produits de la mer. De ce fait l'approche par contrôle chimique de la qualité des produits de la mer peut constituer une alternative rapide et moins onéreuse.

Critères GESAMP adoptés vis-à-vis de l'altération des produits de la mer (« tainting ») (colonne E1)

Cotation	Description
T	Modification de saveur à une concentration ≤ 1 mg/l
(T)	Forte suspicion de modification de saveur
NT	Pas de modification de saveur à une concentration ≤ 1 mg/l

Effets physiques des substances. En cas de déversement accidentel de substance chimiques, des effets physiques peuvent survenir sans lien direct avec des effets toxiques (ex. engluement d'espèces par des huiles végétales). Cette éventualité concerne les produits définis comme flottants et plus particulièrement ceux ayant une viscosité significative (> 10 cSt) qui peuvent avoir des effets sur la faune sauvage (oiseaux, mammifères marins) et les produits coulants qui peuvent avoir des effets directs sur les habitats benthiques. Les critères utilisés pour définir les produits flottants et coulants s'inspirent directement du système de classification européen évoqué précédemment /7/.

Un critère supplémentaire a été défini pour prendre en compte le danger d'inflammabilité d'une substance échouée sur le littoral. Il a été convenu que ce danger existait pour les substances dont le point éclair est inférieur à 23°C et pour les produits flottants qui ont tendance à s'évaporer dont le point éclair est compris entre 23 et 61°C (ex. styrène).

Effets physiques	Critères
Effets sur la faune sauvage (oiseaux mammifères)	Produits flottants (F) : Densité < eau de mer ; pression de vapeur < 0,3 kPa, solubilité < 0.1% (liquides) ou 10% (solides) Produits flottants persistants (Fp) : id. + viscosité > 10cSt
Effets sur les habitats benthiques	Produits coulants (S) : Densité > eau de mer, solubilité < 0.1% (liquides) ou 10% (solides)

Critères GESAMP adoptés vis-à-vis des effets physiques (colonne E2)

Cotation	Description
F	Effets sur la faune sauvage (oiseaux et mammifères)
Fp	
S	Effets sur les habitats benthiques

5- L'analyse du risque pour l'environnement

La seule évaluation du profil de danger d'une substance (qui représente ses propriétés intrinsèques) est insuffisante pour évaluer son impact potentiel en cas de déversement accidentel dans l'environnement. Nous avons vu précédemment que le déversement accidentel en mer d'un produit alimentaire aussi inoffensif que le blé peut aboutir à une situation très préoccupante, tant pour l'homme que pour l'environnement, par la production d'hydrogène sulfuré lié à la fermentation du blé en milieu marin /6/. Il faut signaler qu'un tel scénario ne se produirait certainement pas en milieu continental par l'absence de l'ion sulfate dans les eaux douces. L'évaluation du risque environnemental nécessite bien de prendre en considération non seulement les caractéristiques de la substance déversée (profils de dangers) mais également celles de l'environnement.

La méthodologie d'analyse du risque est apparue aux Etats-Unis dans les années 80. Elle a été ensuite adoptée dans le monde entier, notamment au niveau européen. Le principe de l'évaluation des risques pour l'environnement d'une substance consiste à comparer l'exposition à laquelle les différentes composantes de l'environnement sont soumises ou susceptibles de l'être avec les effets indésirables qu'une substance est intrinsèquement capable de provoquer. Les effets indésirables sont déterminés à partir d'essais mono-spécifiques, supposant que la protection des espèces structurant un écosystème protège également son fonctionnement. La méthodologie adoptée procède schématiquement en 4 étapes :

- l'identification des dangers qui consiste à identifier les effets ou les propriétés préoccupantes de la substance, ce qui revient à connaître ses propriétés intrinsèques, soit son profil de danger évoqué précédemment,
- l'évaluation des effets, c'est à dire connaître la relation concentration-effet dans un environnement considéré. Une concentration prévue sans effet, dite PNEC (« *predicted no effect concentration* ») est déterminée à partir de données écotoxicologiques aiguë (CL₅₀) ou chronique (NOEC –« *no observed effect concentration* ») sur des organismes représentatifs (3 niveaux trophiques pour les milieux aquatiques : algues, crustacés, poissons) et en appliquant des facteurs d'extrapolation (allant de 10 à 1000 selon les données disponibles) pour exprimer le degré d'incertitude entachant l'extrapolation à l'environnement réel de résultats d'essais effectués sur un nombre limité d'espèces. Selon

la nature et l'importance des données disponibles, les facteurs de pondération appliqués pour déterminer les PNEC sont variables, allant de 10 à 1000.

- L'évaluation de l'exposition d'une substance dans l'environnement, c'est à dire son niveau de contamination, est estimée à partir de données mesurées ou de données calculées à l'aide de modèles appropriés. La valeur d'exposition est appelée PEC (« *predicted environmental concentration* »).
- La caractérisation du risque est donnée par la mise en relation de l'exposition et des effets potentiels, c'est à dire le rapport PEC/PNEC. Le caractère préoccupant de la substance et la nécessité de réduire les risques apparaissent si ce rapport est supérieur à 1.

Un manuel technique commun à l'ensemble des pays de l'Union européenne, élaboré par la Commission européenne, intitulé *Technical Guidance Document (TGD) /15/* fixe la procédure d'évaluation du risque des substances chimiques, à la fois pour la santé humaine et pour l'environnement. Ce document n'est pas réellement utilisable, en l'état, pour le milieu marin. Il fait l'objet actuellement d'une adaptation spécifique pour l'environnement marin, tout en conservant le même concept méthodologique. Ce travail d'adaptation est réalisé dans le cadre d'une collaboration entre la Commission européenne et la Convention OSPAR. Le document TGD/milieu marin devrait être finalisé dans le courant de l'année 2001 et constituer un document de référence technique à l'échelle européenne /16/. Il convient toutefois de remarquer qu'un tel document n'a pas vocation à être utilisé directement pour l'évaluation du risque environnemental dans un contexte de déversement accidentel de produits chimiques en mer.

La valeur dite PNEC (concentration prévue sans effet), déduite de données écotoxicologiques, représente de fait un critère de qualité environnementale dans la procédure d'évaluation du risque chimique. Une réflexion peut être faite à cet égard. Lorsque l'on examine les données écotoxicologiques tirées de deux bases de données, celle de l'EPA aux Etats-Unis (AQUIRE) et celle du Centre Européen de Toxicologie et d'Ecotoxicologie (ECETOC), le résultat est éloquent. Il montre en premier lieu un déficit de données en terme d'effets à long terme par rapport aux effets à court terme. Sur 51400 enregistrements de la base AQUIRE, la répartition des mesures sont pour 68% des données de toxicité aiguë (LC50) et seulement 4% concernent des données de toxicité chronique (NOEC). Par ailleurs, il existe un fort déficit en données écotoxicologiques pour les milieux marin et estuarien par rapport aux eaux douces. Sur 2203 enregistrements de la base ECETOC concernant des tests réalisés sur 121 espèces aquatiques et 361 substances chimiques, 85% concernent des données obtenues en eaux douces et seulement 15% des données sont relatives aux eaux marines et estuariennes.

Les principaux tests écotoxicologiques actuellement utilisés et pratiqués en France pour le milieu marin, standardisés ou non, en toxicité aiguë et/ou chronique, sont les suivants :

- *bactérie bioluminescente* : mesure d'inhibition de luminescence en phase aqueuse (norme ISO) et solide, ou mesure de mutagenèse sur milieu liquide.
- *phytoplancton* : mesure d'inhibition d'activité enzymatique, ou effet sublétaux sur la croissance et la biomasse (norme ISO) en milieu aqueux.
- *copépodes* : mesure d'effets létaux, sublétaux ou sur la reproduction (norme ISO), la norme propose des espèces utilisables en phase liquide, mais certaines espèces peuvent être employées en présence de sédiment.
- *amphipodes* : organismes fouisseur permettant la mesure de l'effet létaux de sédiments contaminés (norme ISO en cours).
- *bivalves* : test permettant d'observer des effets sublétaux sur le développement embryonnaire ou embryotoxicité, la croissance larvaire et la croissance des adultes ainsi que sur l'impact d'un milieu sur leur potentiel de reproduction. Les essais pouvant être appliqués en phase liquide et au sédiment.

- *oursins* : espèces aussi sensibles que les bivalves et utilisables pour mesurer des effets sublétaux sur la spermiotoxicité et le développement embryonnaire avec ou sans exposition préalable du sperme aux milieux à tester.
- *crevettes* : test préconisé pour l'évaluation de la toxicité des dispersants pétroliers (norme AFNOR)
- *poissons* : mesure d'effet léthal de phases aqueuses sur juvéniles de bar (norme AFNOR)
- *hématies de mammifères* : test cité pour mémoire car employé comme essai permettant une mesure d'un effet cytolytique sur des cellules vivantes dans un milieu salin proche de l'eau de mer et permettant de plus l'approche d'un effet sur les mammifères.

6- Quelques conclusions

Avant de proposer quelques recommandations à l'issue de cette présentation, plusieurs remarques s'imposent.

- Si les quantités de substances chimiques déversées accidentellement en mer sont généralement beaucoup moins importantes que les quantités d'hydrocarbures, les situations rencontrées avec les pollutions chimiques sont beaucoup plus diversifiées, tant en terme de comportement que d'effets écotoxicologiques pour l'environnement marin, à la différence d'une certaine unicité perceptible pour les hydrocarbures (malgré les différences bien réelles que l'on peut percevoir entre le comportement d'un pétrole brut léger –*Amoco Cadiz*– et celui d'un fuel lourd –*Erika*–).
- Les déversements de substances chimiques peuvent être considérés, dans leur très grande majorité, comme des déversements de produits « mono-spécifiques », même si l'on a affaire parfois à des mélanges ou à des déversements de plusieurs substances, ceci par rapport à la complexité des hydrocarbures des produits pétroliers, qu'ils soient pétroles bruts ou produits raffinés.
- Une dernière remarque consiste à noter que l'essentiel des recherches liées à un contexte de déversements accidentels de substances en mer a concerné les hydrocarbures que ce soit des pétroles bruts (*Torrey Canyon*, *Amoco Cadiz*, *Ixtoc-1*, ...) ou des produits raffinés (*Tanio*, *Erika*, ...). Les déversements accidentels de substances chimiques autres que des hydrocarbures ont suscité un intérêt moins soutenu, bien que ce type d'accidents ne soit pas si exceptionnel.

Il serait illusoire de solliciter un effort de recherche aussi important pour les produits chimiques dans un contexte de déversement accidentel en mer que celui qui a été accordé depuis 30 ans pour les hydrocarbures, à l'occasion de divers accidents pétroliers majeurs. Il nous apparaît plus judicieux d'exploiter les informations existantes, de bénéficier des résultats acquis par les efforts de recherche menés sur les hydrocarbures et de sélectionner quelques actions spécifiques aux produits chimiques.

Source des informations. Les substances chimiques présentent une très grande variabilité de comportement, de réactivité et d'effets toxiques et écotoxicologiques. Une information fiable sur les produits est absolument indispensable pour envisager des actions dans un contexte d'urgence. Un effort a été accompli ces dernières années pour mettre en ligne sur différents sites Internet les informations en situation d'urgence en cas de déversements accidentels de substances chimiques (fiches ERI Cartes du CEFIC - <http://www.ericards.net>-, guide nord-américain d'urgence commun aux Etats-Unis, Canada et Mexique – <http://www.canutec.gc.ca/>, <http://hazmat.dot.gov/guidebook>), les fiches de données de sécurité sur les produits chimiques (<http://www.ilpi.com>). Depuis le mois de juin dernier, l'ensemble des informations relatives au programme international sur les produits chimiques (*International programme on chemical safety* –IPCS), commun aux organisations internationales (PNUE/OIT/OMS) est accessible gratuitement sur Internet (<http://www.inchem.org/>), permettant d'avoir accès à de nombreux documents de synthèse dont des monographies sur un grand nombre de substances chimiques.

Analyse chimique. La gestion de crise nécessite rapidement des analyses de contrôle pour évaluer l'étendue de la contamination et suivre la qualité de l'environnement, non seulement dans le milieu marin (eau, sédiments, organismes vivants), mais également dans l'atmosphère lorsque les substances déversées sont volatiles. L'accident de *l'Ievoli Sun* a montré la difficulté de trouver rapidement des laboratoires agréés pour répondre à une situation de crise. Le recensement des laboratoires agréés, permettant de connaître leurs champs de compétence et leurs spécificités est souhaitable. Un réseau européen, comme par exemple celui du groupe de travail « chimie marine » du CIEM a montré son efficacité dans la situation d'urgence de *l'Ievoli Sun*. Le projet européen, dans le cadre du 6^{ème} PCRD, qu'entend conduire prochainement Ifremer en matière de réseau d'excellence en chimie marine, tourné sur l'analyse et l'étude des contaminants organiques dans l'environnement marin devrait constituer à terme un atout supplémentaire.

Comportement : Nous savons que la connaissance du comportement d'un produit déversé accidentellement en mer est un élément indispensable pour définir les options de lutte et appréhender la nature de l'évaluation de l'impact environnemental. De nombreux travaux ont été consacrés aux hydrocarbures, permettant selon la nature et les caractéristiques des pétroles bruts et des produits raffinés de distinguer entre les hydrocarbures persistants et les hydrocarbures non persistants, d'établir des scénarios de comportement, permettant de faciliter la modélisation de la dérive des nappes et d'envisager des modèles de dispersion dans l'environnement, en terme de fractions évaporées, dissoutes, dispersées et émulsionnées. Malgré l'importance des études réalisées, l'accident de *l'Erika* a montré que tous les éléments de prévision du transport, de la fragmentation et de la dispersion d'un fuel lourd étaient encore loin d'être entièrement acquis. Une telle démarche est tout autant nécessaire pour les produits chimiques. Nous avons vu que le système de classification européen du comportement des produits chimiques déversés, appliqué dans le cadre de l'Accord de Bonn, repris dans les manuels de pollution chimique accidentelle (Rempec, OMI, Accord d'Helsinki), permet de définir des types de comportement à court terme sur la base de caractéristiques simples de la substance (état physique, densité, pression de vapeur, solubilité, viscosité). Cette base de connaissance mérite d'être validée expérimentalement sur des produits tests, validation des critères physico-chimiques adoptés et influence des conditions environnementales (vent, état de la mer, turbidité, ...). La validation d'un tel système devrait faciliter la modélisation du transport et de la dispersion des produits déversés.

Evaluation du risque chimique à court terme. Les travaux en cours au niveau de l'adaptation du TGD au milieu marin expriment un certain nombre de besoins et d'interrogations. La question qui est posée concerne le minimum requis en matière de données écotoxicologiques pour déterminer les PNEC en milieu marin, compte tenu de la plus grande diversité biologique en milieu marin/estuarien qu'en eau douce et du déficit des données écotoxicologiques en milieu marin/estuarien. La réponse qui peut être apportée passe, soit par l'utilisation de données écotoxicologiques obtenues sur des espèces vivant en eaux douces et par l'utilisation d'un facteur d'extrapolation au milieu naturel plus important (jusqu'à 10 000 en milieu marin contre 1000 en eau douce) pour la détermination des PNEC, soit par une augmentation des batteries de tests pour refléter la plus grande diversité et la plus grande sensibilité des espèces marines. Cette réponse génère des incertitudes qu'il convient si possible de quantifier par des travaux expérimentaux. A ce concept général, il convient certainement d'engager une réflexion plus spécifique sur l'évaluation du risque chimique en milieu marin à court terme, suite à un déversement accidentel. Les concentrations létales sur les espèces aquatiques dépendent de la durée de l'exposition, de la température et du niveau d'agitation de la mer qui favorise ou non la dispersion du polluant dans la masse d'eau. Une telle approche peut s'appuyer sur les travaux qui ont été réalisés pour l'évaluation de l'impact environnemental par les hydrocarbures /17/.

Renforcement de la capacité d'expertise nationale. Suite à la pollution de *l'Erika*, le CIADT du 28 février 2000 a rappelé le besoin de développer et de renforcer la capacité et la

cohérence de l'expertise au niveau national. La nouvelle instruction Polmar (avril 2001) souligne la nécessité de disposer d'une capacité d'expertise. Au niveau européen, il a été rappelé d'établir un cadre communautaire de coopération dans le domaine la pollution marine accidentelle, notamment en créant un système communautaire d'information. Au niveau institutionnel, l'Ifremer avait déjà engagé depuis 3 ans une première réflexion sur l'analyse des risques des substances chimiques en milieu marin, conduisant à une volonté de rapprochement avec l'Ineris. Compte tenu des complémentarités de missions et de compétences des deux instituts, il a été décidé de créer cette année une cellule mixte d'analyses des risques chimiques en milieu marin qui est basée depuis le mois de septembre au Centre Ifremer de Nantes. Dans un tel contexte qui vise à renforcer la capacité d'expertise au niveau national et pour répondre aux nouvelles dispositions au niveau national (Instruction Polmar) et au niveau communautaire (coopération dans le domaine des pollutions marines accidentelles), il a été proposé de renforcer les liens entre la cellule mixte Ifremer/Ineris et le Cedre en cas de pollution accidentelle majeure, tout en gardant distinct les missions spécifiques de chacune des structures concernées, la lutte opérationnelle d'un côté, l'impact environnemental de l'autre /18/.

Références.

/1/ **Marchand M. (1999)** Pollutions d'origine maritime le long des côtes françaises. *Bull. d'information du Cedre*, n°12.

/2/ **Romer H., H. Palle & P.H.J. Styhr (1998)** Exploring environmental effects of accidents during marine transport of dangerous goods by use of accident descriptions. *Environmental Management*, 20(5) : 753-766.

/3/ **Anonyme (1999)** Most spills near Gulf, most spillage inland, most were acid. *Hazardous Substances Spill Report*, vol II(8), April 1999.

/4/ **Marchand M. (sous presse)** Chemical spills at sea : case studies. In : *The Handbook of Hazardous Materials Spills Technology*, ed. M. Fingas, McGraw-Hill, chap. 43.

/5/ **Girin M. & C. Rousseau (2001)** Naufrage du « Ievoli Sun », les Casquets (Manche), 31 octobre 2000. *Bull. d'information du Cedre*, n°14.

/6/ **Marchand M., E. Jacq, P. Le Guerroue, S. Corre & B. Moullec (2000)** The shipwreck of the Fenés. Bacteriological and chemical aspects of wheat fermentation in a marine environment. *Proceedings of the 17th Technical Seminar on Chemical Spills*, June 2000, Vancouver (Canada) : 93-103.

/7/ **Bonn Agreement (1994)** "Bonn Agreement : Counter-Pollution Manual" Ed. Bonn Agreement, London (UK), chap. 25

/8/ **Wells P.G., T. Höfer & M. Nauke (1999)** Evaluating the hazards of harmful substances carried by ships. The role of GESAMP and its EHS working group. *The Science of the Total Environment*, 237/238 : 329-350.

/9/ **GESAMP (1982)** The evaluation of the hazards of harmful substances carried by ships. *Reports & Studies*, n°17.

/10/ **GESAMP (1989)** The evaluation of the hazards of harmful substances by ships : revision of GESAMP Reports & Studies n°17. *Reports & Studies* n°35.

- /11/ GESAMP (2001)** The revised GESAMP hazard evaluation procedure for chemical substances carried by ships. *Reports & Studies*, n°64 (en préparation).
- /12/ OECD (1998)** Harmonized integrated hazard classification system for human health and environment effects of chemical substances. 28th Joint meeting of the chemical committee and the working party on chemicals in November 1998.
- /13/ ECETOC (1987)** European Chemical Industry Ecology and Toxicology Centre. Evaluation of fish tainting. ISSN 0773-8072-25.
- /14/ Höfer T. (1998)** Tainting of seafood and marine pollution. *Water Research*, 32(12) : 3505-3512.
- /15/ EC (1996)** Technical Guidance Document in support of the Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and the Commission Regulation (EC) 94/1488/EEC on risk assessment for existing substances (Parts I,II, III, IV) EC Catalogue numbers CR-48-96-001-EN-C, CR-48-96-002-EN-C, CR-48-96-003-EN-C, CR-48-96-004-EN-C.
- /16/ EC (2001)** Technical Guidance Documents in Support of the Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and the Commission Regulation (EC) 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances. Part II, Chap. XX Marine Risk Assessment. TGD Revision/Marine Risk Assessment. Draft 01.06.01. European Chemical Bureau, Joint Research Institute, Ispra (Italy).
- /17/ French D. (2000)** Estimation of oil toxicity using an additive toxicity model. Proceedings of the 23rd Arctic and Marine Oilspill Program (AMOP) Technical Seminar, June 14 to 16, 2000, Vancouver, British Columbia, Canada : 561-600.
- /18/ IFREMER (2001)** Propositions pour un renforcement de la capacité d'expertise nationale en cas de pollutions accidentelles majeures en milieu marin. Document DEL/PC, communiqué au Comité stratégique du *Cedre* (14 juin 2001).